Pflanzenschutz Berichte

Herausgegeben von der

Bundesanstalt für Pflanzenschutz Wien

Schriftleiter:
Dr. FERDINAND BERAN, Wien

Redaktionelle Mitarbeit:
Dr. HANS WENZL, Wien

III. Band, Jahrgang 1949, Heft 9/10

AUS DEM INHALT:

Hans Linser: Die Wuchsstoffwirksamkeit von 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure und Phenoxyessigsäure unter besonderer Berücksichtigung der Unkrautbekämpfung.

Paul Reckendorfer: Theorie und Praxis der Polysulfidstufe.

Referate

ÖSTERREICHISCHER AGRARVERLAG
WIEN

24 AUG. 1949

Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel

Marke ges. gesch.

Kwizda

für

Obst-, Wein-, Feld- und Gartenbau

A-Tetrabar Schwefelspritzmittel in Pulverform

Arbodrin Universal Obstbaumkarbolineum

Blitocid gegen Erdraupen

Gervit Universal Saatgut-Trockenbeize

Gesarol Spritz- u. Stäubemittel gegen schädl. Insekten

Muscid Giftweizen gegen Feld- und Hausmäuse

Pomosept-N gegen Blattläuse

Marke ges. gesch.

F. JOH. KWIZDA — CHEM. FABRIK

WIEN — I., Dr. KARL LUEGERRING 6, FERNRUF U 23-5-90 bis 93 — KORNEUBURG

PFLANZENSCHUTZSTELLE UND RINGDROGERIE

WIEN I., Dr. KARL LUEGERRING 6, FERNRUF U 23-5-90 bis 93

PFLANZENSCHUTZBERICHTE

HERAUSGEGEBEN VON DER BUNDESANSTALT FÜR PFLANZENSCHUTZ
WIEN II., TRUNNERSTRASSE NR. 1

OFFIZIELLES PUBLIKATIONSORGAN DES ÖSTERREICHISCHEN PFLANZENSCHUTZDIENSTES

III. BAND	AUGUST 1949	HEFT 9/10

(Aus dem Biologischen Laboratorium der Österreichischen Stickstoffwerke, Linz)

Die Wuchsstoffwirksamkeit von 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure und Phenoxyessigsäure

Unter besonderer Berücksichtigung der Unkrautbekämpfung

Von

Hans Linser

Im Laufe der letzten Jahre hat sich die Unkrautbekämpfung im Getreide mit Hilfe hormonartig wirkender Stoffe in steigendem Maße durchgesetzt. Man bediente sich hierbei einer Reihe von Stoffen, die bei Pflanzen eine den Zellstreckungswuchsstoffen entsprechende Wirksamkeit ausüben, jedoch selbst als wahrscheinlich pflanzenfremd gelten dürfen. Während man zunächst nur die Auxine a und b nach Kögl und Mitarbeitern (1934) als pflanzeneigene, das Zellstreckungswachstum regulierende Hormone kannte, konnte später gezeigt werden, daß auch das Heteroauxin (= β-Indolylessigsäure), das man früher nur als eine auxinartig wirkende „Modellsubstanz" betrachtete, nicht nur im tierischen Organismus (Kögl und Mitarbeiter 1934) und in der niederen Pflanze (Kögl und Kostermans 1934), sondern auch in den höheren Pflanzen natürlicherweise vorkommt und dort Regulationswirkungen im Sinne der zellstreckenden Wuchsstoffe ausübt (Bonner und Wildman 1947). So wie man im Laufe umfangreicher Untersuchungen mit Heteroauxin immer mehr verschiedenartige Funktionen dieses Stoffes in der Pflanze kennen lernte und fand, daß nicht nur das Streckungswachstum, sondern auch das Dickenwachstum, die Wurzelbildung, das Austreiben ruhender Knospen oder von Seitensprossen, das vorzeitige Abwerfen von Früchten und die parthenokarpe Fruchtbildung den Regulationen durch zellstreckend wirkende Wuchsstoffe unterworfen sind, wobei ein Teil dieser Funktionen vielleicht in der Fähigkeit dieser Stoffe begründet liegt, die Atmungsgröße zu beeinflussen, so fand man auch, daß neben dem Heteroauxin auch noch zahlreiche andersartige Stoffe in der Lage sind, ähnliche Wirkungen in der Pflanze auszulösen, wie wir sie von dem Auxin oder Heteroauxin als typisch für Zell-

streckungshormone kennen. Bei der Prüfung zahlreicher, dem Heteroauxin mehr oder weniger ähnlicher Stoffe erwies sich eine Gruppe von Derivaten der Phenoxyessigsäure, insbesondere die 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure, die 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure und die 4-Methyl-2-chlorphenoxyessigsäure insoferne als wirksam und besonders interessant, als sie, in wässerigen Lösungen auf die Oberfläche von Pflanzen aufgesprüht, starke, verkrümmende Wuchsstoffwirkungen ausübte, so daß man daranging, die Stoffe der genannten Gruppe als Unkrautvernichtungsmittel zu verwenden. Erstaunlicherweise erwiesen sich die monokotylen Pflanzen der Behandlung mit den genannten Stoffen gegenüber als weitaus weniger empfindlich, als die meisten dikotylen Pflanzen, so daß es möglich wurde, durch Anwendung geeigneter Konzentrationen die dikotylen Unkräuter aus Getreidefeldern selektiv nahezu völlig zu entfernen, ohne die Getreidepflanzen selbst merklich zu schädigen. Dieser zuerst in Amerika eingehend studierte Effekt (Zimmermann und Hitchcock 1942) ermöglicht es ferner, Parkrasen unkrautfrei zu halten und sicherte somit der 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure und analogen Produkten nicht nur in der Landwirtschaft, sondern auch im gärtnerischen Betrieb namhafte Bedeutung. Da die Herstellung des genannten Stoffes auch in Europa zu relativ billigen Preisen möglich ist, dürfte mit einer allgemeinen Einführung derartiger Präparate zur Unkrautbekämpfung auch in Europa zu rechnen sein. Der erste Schritt hierzu ist durch englische Firmen, ein weiterer durch die Herausgabe von „U 46" in Deutschland (Stummeyer 1948) getan worden. Hiermit tritt jedoch auch die Notwendigkeit auf, Präparate zur Unkrautbekämpfung in Getreidefeldern auf hormonaler Grundlage im Laboratoriumsversuch auf zuverlässige Weise überprüfen zu können. Es empfiehlt sich hierbei, den Wirkstoffgehalt eines Präparates nicht nur auf chemischem Wege (Freed 1948) allein — etwa durch gravimetrische oder durch kolorimetrische Methoden — zu bestimmen oder nachzuweisen, sondern man tut gut, auch seine physiologische Wirksamkeit direkt zu prüfen, bzw. außer der unkrautbekämpfenden Wirkung des Präparates auch seine sonstigen Eigenschaften als pflanzlicher Wuchsstoff zu kennen und in den Kreis der Betrachtung zu ziehen.

In eigenen Versuchen*) wurde 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure und Phenoxyessigsäure vergleichsweise hinsichtlich ihrer wuchsstoffartigen Eigenschaften untersucht.

1. Agar-Methode

2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D) wurde in verschiedenen, um Zehnerpotenzen abgestuften Konzentrationen im Bereich von 10^0 bis

*) Die experimentelle Durchführung der Wuchsstofftestmethoden lag in Händen von Frl. Lina Repp und Frl. Hanna Repp. Die 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure, die Phenoxyessigsäure und die entsprechenden Methylester wurden von Herrn Dr. R. Schönbeck hergestellt.

10^{-7}% in Agarwürfelchen gebracht und gemäß den Vorschriften von Went (1929) auf einmal dekapitierte Avena-Koleoptilen einseitig aufgetragen. Die nach zweistündiger Versuchsdauer im Dunkeln erzielten Krümmungswinkel lagen fast sämtliche innerhalb der Fehlergrenzen (von etwa $\pm 1^0$) und ließen keine Wuchsstoffwirkung von praktisch merkbarer Größe erkennen. Hierin zeigt sich eine Unzulänglichkeit der von Went angegebenen Methode zur Wuchsstoffbestimmung, auf die bereits früher hingewiesen wurde (Linser 1938) und die darin besteht, daß Stoffe, die sich schnell nach allen Seiten in der Pflanze verbreiten und nicht nur, wie das Auxin, streng basalwärts weitergeleitet werden, Stoffe also, die einen großen Quertransport-Wert besitzen, kein einseitiges, sondern ein fast allseitig gleich starkes Streckungswachstum verursachen. Dadurch kommt es nicht zur Ausbildung meßbarer Krümmungen der Koleoptilen, wenngleich sie unter dem Einfluß des Wuchsstoffes einen erhöhten Gesamtzuwachs aufweisen. Dieser kommt bei der Went-Methode jedoch nicht zur Beobachtung. Das Fehlen von Krümmungen bei 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure läßt also, da an ihrer Wuchsstoffwirksamkeit infolge des positiven Ausfalles andersartiger Teste nicht zu zweifeln ist, auf eine große Quertransportgeschwindigkeit und leichte Verbreitbarkeit der Substanz in der Avena-Koleoptile schließen. Bei vergleichender Testung gleicher Konzentrationen von Phenoxyessigsäure erwies sich diese ebenfalls als — im Hinblick auf Krümmungswinkel — unwirksam.

2. Pastenmethode

Da bei der von Linser (1938) angegebenen Pastenmethode nicht nur die Krümmungswinkel, sondern auch die Längenzuwachswerte zur Messung kommen und da außerdem durch Anwendung intakter Koleoptilen und einer längeren Versuchsdauer sowohl größere Krümmungswinkel als auch größere Werte für den Gesamtzuwachs erzielt werden, als bei der Wentschen Methode, muß sie einen Unterschied zwischen wuchsstoffwirksamen und wuchsstoffunwirksamen Stoffen auf alle Fälle, auch bei außerordentlich hohen Quertransportgeschwindigkeiten, unzweideutig erkennen lassen. Wurde bei vorschriftsmäßiger Durchführung des Testes (Linser 1938) die Paste oben (seitlich an der Koleoptilspitze) aufgetragen, so ergaben sich starke Krümmungen der Koleoptilen zur Pastenseite hin, die üblicherweise „positive" genannt werden. Der Typus dieser Krümmungen und ihrer Abhängigkeit von der Konzentration der 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure in der Paste ist aus der Schattenbildaufnahme der Abbildung 1 ersichtlich. Mit abnehmender Konzentration nimmt der Krümmungswinkel (allerdings nicht proportional, sondern langsamer) ab und bei Konzentrationen von 10^{-2}% und weniger bleiben die Avena-Koleoptilen fast völlig gerade, obwohl die Längenzuwachswerte eine beträchtliche Förderung des Streckungswachstums erkennen lassen. Auch hieraus kann auf eine außerordent-

lich hohe Quertransportgeschwindigkeit gerade der wirksamsten Konzentrationen von 2,4-D geschlossen werden.

Die zahlenmäßige Auswertung der Längenzuwachswerte Z (Differenz in Millimetern zwischen der Länge der unbehandelten und der behandelten Koleoptile zum Versuchsende (Linser 1938) ergab folgende, in Tabelle 1 für die verschiedenen untersuchten Substanzen vergleichsweise zusammengestellte Werte, wobei es sich stets um Mittelwerte aus mehreren Parallelversuchen handelt.

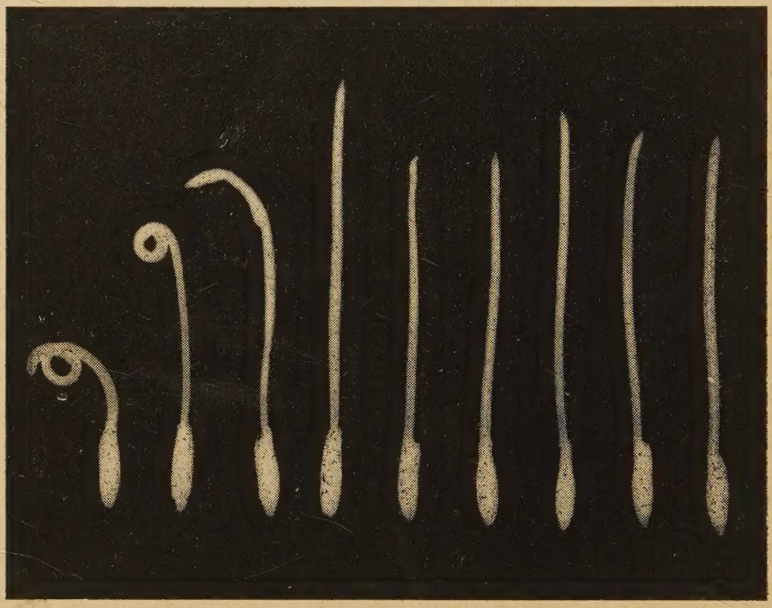


Abbildung 1. Pastenmethode (L i n s e r) 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure. Von links nach rechts: 10^{1}, 10^{0}, 10^{-1} usw. bis 10^{-6}%, unbehandelte Kontrolle.

Diese, zum Teil auch in Abbildung 2 im Vergleich zu dem als Hemmstoffmodell wirksamen Eosin gezeigten Ergebnisse lassen erkennen, daß die 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure in der Konzentrationsabhängigkeit ihrer Wirkung typische Wuchsstoffeigenschaften besitzt. Sie zeigt bei 10^{-1} — 10^{0} %iger Anwendung zwar Wachstumshemmungen, doch werden diese mit abnehmender Konzentration schwächer und schlagen bei 10^{-1}% in eine einwandfreie feststellbare Wachstumsförderung um, die allerdings bei weiter fallender Konzentration abermals in eine geringfügige Hemmungswirkung überzugehen scheint. Beim Auftragen der Paste am b a s a l e n Ende der Koleoptile werden ebenfalls bei den stärkeren Konzentrationen Wachstumshemmungen beobachtbar, die

zeigen, daß 2,4-D ziemlich schnell auch nach oben hin geleitet wird und das Wachstum auch der oberhalb der Paste gelegenen Koleoptilpartien beeinflußt. Auch dies steht mit der Annahme einer hohen Quertransportgeschwindigkeit in Übereinstimmung. Das Kaliumsalz der 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure zeigte eine etwas breitere wachstumsfördernde Wirkung in seiner Konzentrations-Wirkungs-Kurve als die freie Säure. Im Gegensatz zu 2,4-D zeigte die Phenoxyessigsäure eine ziemlich starke und ausschließliche Hemmungswirkung auf das Zellstreckungswachstum der Avena-Koleoptile, so daß sie im Gegensatz zur 2,4-Dichlorphenoxy-

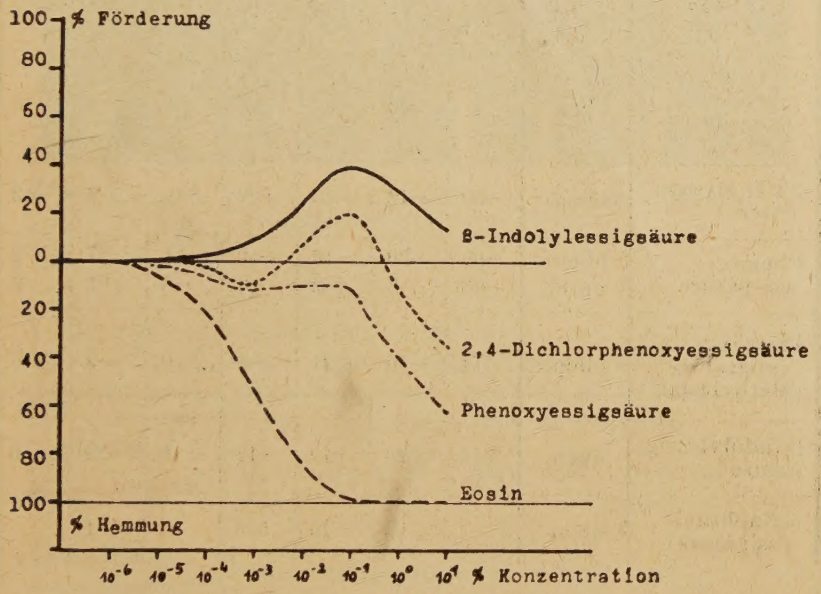


Abbildung 2. Vergleich der Konzentrationsabhängigkeit der Wirkung im Pastentest (L i n s e r) bei β-Indolylessigsäure, 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure, Phenoxyessigsäure und Eosin.

essigsäure als ein Hemmstoff-Modell (Linser 1940) bezeichnet werden kann. (Demgegenüber wird von Sexton [1949] die Phenoxyessigsäure als schwach wuchsstoffwirksam genannt.)

Die Methylester sowohl der 2,4-D wie auch der Phenoxyessigsäure zeigten qualitativ analoge Wirkungen an der Avena-Koleoptile wie die einfachen Säuren selbst, jedoch erwies sich der 2,4-D-Methylester in quantitativer Hinsicht um eine Zehnerpotenz stärker wirksam als die freie Säure. Ganz ähnlich zeigte sich auch der Phenoxyessigsäure-Methylester als weitaus stärker hemmend wirksam als die Phenoxyessigsäure selbst.

Tabelle 1

Zuwachswerte Z in Prozenten des Zuwachswertes der unbehandelten Koleoptilen während der Versuchsdauer:

Substanz	Paste	Konzentration in Prozenten						
		10^{1}	10^{0}	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
2,4-Dichlorphenoxyessigsäure	oben	−35	−11	+20	+7	−10	−3	−5
	unten	−27	−7	+25	+14	+6	+11	+1
2,4-Dichlorphenoxyessigsaures Kalium	oben		+26	+22	+14	+2	−9	−2
2,4-D-Methylester	oben	−50	−42	−12	+27	+17	−8	−12
Phenoxyessigsäure	oben	−63	−39	−10	−10	−11	−7	−2
	unten	−48	−17	−2	−3	−6	+1	0
Phenoxyessigsäure-Methylester	oben	−74	−70	−21	−6	0	+2	−5
β-Indolylessigsäure	oben	+14	+26	+40	+17	+16	+2	0
α-Naphthylessigsäure	oben		+2	+46	+13	+2	−1	

Die Krümmungsbilder der Abbildung 3 zeigen, daß auch die eine Hemmung anzeigenden positiven Winkel, die bei 2,4-D bei Konzentrationen von etwa 10^{0}% eintreten, beim Methylester von 2,4-D bereits bei der zehnfach niedrigeren Konzentration 10^{-1}% in gleicher Weise auftreten. Die höhere Wirksamkeit der (flüssigen) Methylester gegenüber den (festen) Säuren selbst ist im Hinblick auf ihre praktische Anwendung allerdings von dem Nachteil höherer Flüchtigkeit begleitet, kann jedoch in besonders gelagerten Fällen besondere Vorteile bieten.

3. Koleoptilzylinder-Methode

Die Wuchsstoffwirksamkeit der 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure ergab sich auch bei ihrer Überprüfung im Koleoptilzylindertest nach F u n k e, und zwar wurden hierbei die in Tabelle 2 zusammengestellten Werte beobachtet. Die Zylinderstücke waren zu Versuchsbeginn 10 mm lang,

die Versuchsdauer betrug 15 Stunden (bei 25° C in Dunkelheit). Das typische Wuchsstoff-Verhalten (Hemmung bei sehr großen Konzentrationen, Förderung bei etwas geringeren und Absinken der Förderungswirkung bei sinkenden Konzentrationen) kommt auch hier deutlich zum Ausdruck.

Abbildung 3. Pastenmethode (L i n s e r) 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure-Methylester, 10^{-1}%.

T a b e l l e 2

Zuwachswerte der behandelten Koleoptilzylinder in Prozenten der Zuwachswerte unbehandelter Koleoptilzylinder:

Substanz	Konzentration in Prozenten							
	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}
2,4-Dichlorphenoxyessigsäure	−26,4	+65,6	+100,8	+39,3	+34,3	+16,0	+6,4	−0,8

4. Kresse-Wurzel-Test

Der kürzlich von M o e w u s (1948) ausgearbeitete Kresse-Test arbeitet im Gegensatz zu den meisten bisher üblichen Wuchsstofftestmethoden nicht mit der Förderung des Längenwachstums o b e r i r d i s c h e r Organe, sondern benützt als Kriterium die Förderung des W u r z e l wachstums, das sich in vieler Hinsicht physiologisch anders verhält als das Streckungswachstum oberirdischer Pflanzenteile. Eine Überprüfung der Methode mit Heteroauxin als Wuchsstoff und mit Eosin als Hemmstoff-Modell ergab ihre Brauchbarkeit. Im Vergleich zu den genannten Standardsubstanzen zeigten 2,4-D und Phenoxyessigsäure Ergebnisse, die aus Tabelle 3 zu entnehmen sind.

Tabelle 3

Zuwachswerte von Kressewurzeln während 17-stündiger Versuchsdauer bei 23° C in Prozenten der entsprechenden Zuwachswerte unbehandelter Kressewurzeln:

Substanz	Konzentration in Prozenten								
	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}
2,4-Dichlorphenoxyessigsäure .	−73	−71	−70	−56	−20	− 1	− 7	+ 6	+ 4
Phenoxyessigsäure	−69	−32	−17	− 6	+ 7	+14	− 6	0	—
β-Indolylessigsäure		−100	−94	−88	−64	−28	−11	+ 2	+10
Eosin	−72	−60	−28	− 9	− 8	−12	− 8	+ 6	—

Die erhaltenen Kurven sind in Abbildung 4 übersichtlich zusammengestellt und geben einen Einblick in die Mannigfaltigkeit der Wirkungsweise verschiedener Stoffe. Abbildung 5 zeigt an je drei Beispielen, die aus den jeweils 15 Einzelpflanzen eines Ansatzes stammen, deutlich die hemmende Wirkung stärkerer, wie auch die — allerdings nur sehr schwache — fördernde Wirkung kleinster Konzentrationen von 2,4-D. Interessant ist hierbei, daß auch die Phenoxyessigsäure in einigen

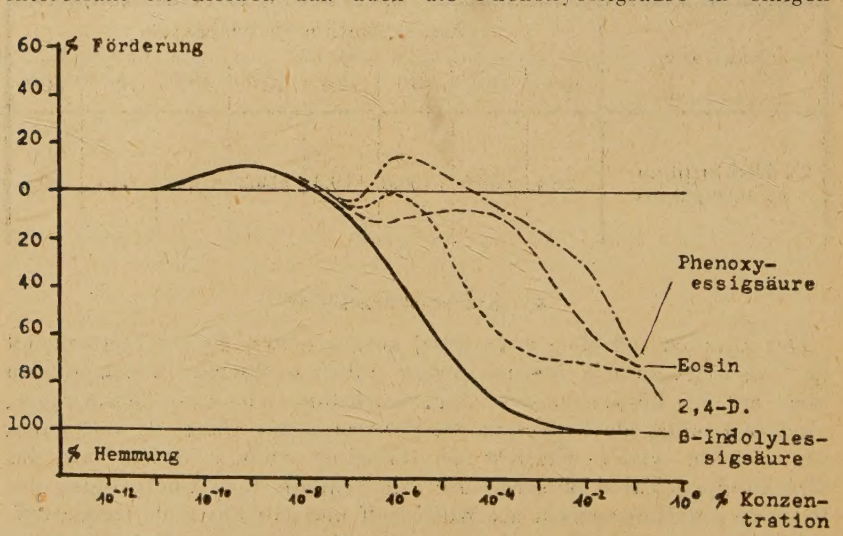


Abbildung 4. Vergleich der Konzentrationsabhängigkeit der Wirkung im Kresse-Test (Moewus) bei β-Indolylessigsäure, Phenoxyessigsäure, 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure und Eosin.

Konzentrationen eine geringe Förderung des Wurzelwachstums erkennen ließ.

5. Avena-Wurzel-Test

In einem weiteren Versuch wurden Haferkeimlinge im Alter von 3 Tagen nach Beginn der Quellung, die in gleicher Weise wie für den Pastentest vorbereitet waren (Linser 1938) in wässrige Lösungen von 2.4-D gebracht und nach 41 Stunden Wachstum bei 23° C die Wurzeln abgeschnitten. Die Trockensubstanzbestimmung ergab ein Ansteigen der Wurzelmasse von 10^{-1}% 2.4-D bis zum Erreichen des Wertes unbehan-

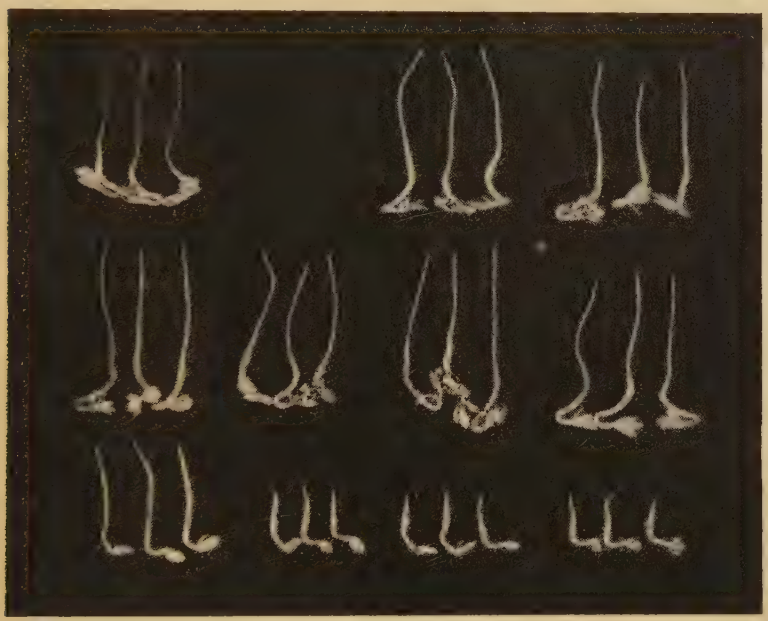


Abbildung 5. Kresse-Test (M o e w u s) 2.4-Dichlorphenoxyessigsäure in Konzentrationen von 10^{-1}% (oben links) bis 10^{-10}% (unten Mitte). Zuletzt unbehandelte Kontrolle. Je 3 Pflanzen, nat. Größe.

gelter Wurzeln bei 10^{-1}% und bei den Konzentrationen 10^{-9} und 10^{-10}% eine Steigerung der Wurzeltrockenmasse über diesen Wert hinaus. Dies läßt erkennen, daß die Förderung des Längenwachstums der Wurzeln auch in einer Förderung der Trockensubstanzbildung der Wurzeln zum Ausdruck kommt und eine tatsächliche Vermehrung der Wurzelmasse bedingt.

6. Die Unkrautbekämpfungs-Wirkung

Nach außerordentlich zahlreichen, vor allem amerikanischen Untersuchungen über Eignung und Wirksamkeit der 2,4-Dichlorphenoxyessig-

säure*) weiß man, daß 2,4-D durch die grüne Pflanze sowohl an Blättern und Stengeln, wie auch durch die Wurzeln leicht aufgenommen und sowohl durch das Phloem nach unten wie auch durch das Xylem nach oben geleitet werden kann. Ihre zur Bekämpfung von Unkraut ausnutzbare, schädigende Wirkung tritt nur bei teilungsfähigem Gewebe ein, in dem dann Vergrößerungen der Zellkerne und rasch aufeinanderfolgende transversale und tangentiale Teilungen zur Bildung undifferenzierter, neuer Gewebe führen. Im Zusammenhang damit werden Kohlehydrate und Eiweißstoffe mobilisiert, die Atmung gesteigert und daher die Reservestoffe rasch verbraucht, so daß die Pflanzen an Erschöpfung unter Bildung nekrotischer Erscheinungen zugrundegehen. Relativ unempfindlich sind nur die Samen, während die Behandlung von Blüten zur Sterilität führen kann. Die Wirkung von 2,4-D ist hiebei allgemein umso stärker, je schneller die Wachstumsgeschwindigkeit der Pflanzen, bzw. beispielsweise die Temperatur ist.

Um Phenoxyessigsäure und 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure vergleichsweise auf ihre Brauchbarkeit, bzw. Wirksamkeit als Unkrautbekämpfungsmittel prüfen zu können, wurde in rechteckigen Eternitschalen von 500 cm^2 Oberfläche ein Gemisch verschiedenartigen Unkrautes zum Keimen gebracht und 14 Tage später darin Hafer angebaut. Weitere 8 Tage später, nachdem der Hafer vollständig erschienen war, wurden die Schalen mit verschiedenen Lösungen in einer Menge von 1ccm/100cm^2 besprüht. Nach weiteren 25 Tagen wurde das Ergebnis des Versuches registriert. Während die Phenoxyessigsäure in allen verwendeten Konzentrationen sowohl den Hafer als auch die Unkrautpflanzen äußerlich unbeeinflußt ließ und man keine Wirkung der Behandlung erkennen konnte, wurde das dikotyle Unkraut durch 2,4-D in allen Konzentrationen von 0,1% bis 5% fast völlig vernichtet. Der Hafer dagegen blieb auch bei 2,4-D nahezu unbeeinträchtigt und zeigte bei Anwendung 5,1%iger Lösung nicht die geringste Spur einer Schädigung. Die Gräser des Unkrautes blieben bei Anwendung von 2,4-D unbeschädigt. In Abbildung 6 ist das Ergebnis einer Behandlung mit 2,4-D im Vergleich zu einer gleichen Behandlung mit Wasser allein deutlich sichtbar. Die Wirkung von 2,4-D ist also eine sehr selektive. Die für empfindliche Pflanzen zu deren Vernichtung ausreichende Konzentration betrug auch im vorliegenden Versuch, wie sonst empfohlen, 0,1%. Wegen möglicher Schäden an Getreidepflanzen wird bei diesen eine stärkere Konzentration als 0,15% allgemein nicht empfohlen.

Die Empfindlichkeit gegenüber 2,4-D ist nach bisherigen Erfahrungen verschiedener Autoren (Rademacher 1948) besonders groß bei allen

---

*) Einen guten Überblick über die bis 1947 erschienene Literatur gibt B. Rademacher (1948), der 138 meist ausländische Arbeiten erwähnt, auf deren gesonderte Anführung hier verzichtet wurde.

Abbildung 6. Wirkung einer einmaligen Besprühung mit 0,5% 2.4-D auf ein Gemisch von Hafer und Unkraut. Oben: Besprüht mit Wasser; Unten: Besprüht mit 2,4-D.
(Aufnahmen von E. Schild)

Kreuzblütlern (mit Ausnahme von Hirtentäschelkraut), bei Amaranthus-Arten, Vicia hirtusa, Galinsoga parviflora, Ranunculus arvensis, Centaurea cyanus, Senicio vulgaris, Papaver rhoeas, Polygonum amphibium, Spergula arvensis, Chrisanthemum segetum, Erigeron canadense, Chenopodium album, Alecterolophus hirsutus, Sonchus oleraceus sowie Taraxacum officinale, Sonches arvensis, Plantago lanceolata und media, Cirsium lanceolatum und oleraceum, Prunella vulgaris. Bei Polygonum-Arten, Galeopsis, Stellaria media, Mercurialis annua, Matricaria inodora sowie Convolvulus arvensis und sepium, Cirsium arvense, Daucus carota, Trgopogon, Allium vineale, Achillea millefolium, bei großen Rumex-Arten, bei Ranunculus acer und repens, Colchicum autumnale, Urtica dioica, Chrysanthemum leucanthemum und anderen ist wiederholte Behandlung oder Anwendung höherer Konzentrationen als 0,1% erforderlich. Ziemlich unempfindlich sind 2,4-D gegenüber Galium aparine und andere, Galium-Arten, Solanum nigrum, Linaria vulgaris, Glechoma hederacea, Rumex acetosella, Senecio jacobaea, sowie alle Gräser.

Die Wirkung der 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure kann dadurch außerordentlich erhöht werden, daß man sie in Kombination mit Netzmitteln (Mitchell u. Mitarbeiter 1949), Ölen, Latex (Hammer u. Kiang Chi-Kien 1948, Henderson 1948) oder anderen löslichmachenden Zusätzen (Hance 1948) versprüht. Hierdurch wird auch die Wirkung gegenüber Gräsern gesteigert und man gelangte so zu Produkten, die in der Lage sind, kleinwüchsige Gräser, beispielsweise in Zuckerrohrkulturen, zu vernichten, ohne dem Zuckerrohr zu schaden (Hance 1948, Nolla 1948). Um Pflanzensetzlinge, die man auf mit 2,4-D unkrautfrei gemachten Grund setzt, der Wirkung dieses Stoffes zu entziehen, empfiehlt es sich, die Setzlinge mit ihrem basalen Teil in Tierkohle einzutauchen, wodurch ein guter Schutz vor 2,4-D erzielt wird (Arle u. Mitarbeiter 1948).

Mikroorganismen werden durch 2,4-D in verschiedener Weise beeinflußt, wobei im allgemeinen aerobe (Rhizobium trifolii, Rh. phaseoli, Rh. japonicum, Azotobacter chroococcus) durch Konzentrationen von 5 bis 0.001% an 2,4-D gehemmt werden, während anaerobe (Escherichia coli, Staphylococcus albus, Candida albicans) nicht gehemmt werden (Worth u. McCabe 1948).

Auf höhere Tiere ist 2,4-D nur von geringer Giftigkeit. Die letale Dosis für Mäuse wurde bei dreimalig wöchentlicher Anwendung von 280 mg/kg Körpergewicht ermittelt, (Bjorn u. Northen 1948), jedoch wurden 3,360 mg, während 4 Wochen verabreicht, noch vertragen, während 765 mg/kg bei einmaliger Gabe bereits tötend wirkten.

Mit der 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure ist der Landwirtschaft ein Unkrautbekämpfungsmittel in die Hand gegeben, das gerade infolge seiner selektiven Wirksamkeit im Getreide große Bedeutung erlangen dürfte. Bedenkt man, daß der durch Unkraut verursachte Schaden bei Winter-

getreide mit 10%, bei Sommergetreide und Grünland mit 15% abgeschätzt werden kann und daß die Ertragfleinbußen infolge von Unkraut nicht selten 200 bis 300 kg/ha ausmachen (Schober 1949), so kann man ermessen, welche enorme praktische Bedeutung die Unkrautbekämpfung durch hormonartig wirkende Stoffe in Zukunft erlangen kann.

Summary

Growth Substance Activity of 2,4-Dichloro Phenoxy Acetic Acid and Phenoxy Acetic Acid

1. 2,4-dichloro phenoxy acetic acid, its potassium salt, and its methyl ester have been tested, in the quantitative respect as to their growth substance effectivities, and compared with phenoxy acetic acid, its methyl ester, and β-indolyl acetic acid following the Agar (Went), Pasten (Linser), coleoptile-cylinder (Funke) methods and the Kresse test method (root growth of Lepidium sativum).

2. The Went test is not apt to demonstrate the growth-substance effectivity of 2,4-D which, however, is readily and clearly proved when the other methods are applied, but characteristically differs from that of β-indolyl acetic acid.

3. Phenoxy acetic acid has been ascertained to act as a growth-retarding substance when applied in the Pasten test (coleoptile growth), but has not shown outspoken retarding character when applied according to the Kresse test.

4. The methyl ester of 2,4-D and phenoxy acetic acid have shown the same characteristic agent qualities as have the three acids, but with concentration rates ten times lower, i. e. they have proved to be ten times more effective than these.

5. The experiences as the possibilities of using 2,4-dichloro phenoxy acetic acid as a herbicide in corn fields which have been hitherto gathered in other countries are described in a few words and referred to as in part proved by teste made in this country.

6. In applying 2,4-dichloro phenoxy acetic acid. agriculture will be able to dispose of a selective herbicide of extraordinary effectivity which may gain great importance in growing corn.

Literaturverzeichnis.

H. F. Arle, O. A. Leonard u. V. C. Harris (19448): Inactivation of 2,4-D on sweet-potato slips with activated carbon. Science, N. Y., **107** (2775) 247.

M. K. Bjorn u. H. T. Northen (1948): Effects of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid on chicks, Science, N. Y., **108** (2809) 479.

J. Bonner u. S. G. Wildman (1947): Contribution to the study of Auxin physiology, Growth Symposion **6**, 51—68.

V. H. Freed (1948): Qualitative reaction for 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid. Science, N. Y., **107** (2796) 98.

J. L. Fults u. L. A. Schaal (1948): Red skin color of Bliss Triumph potatoes increased by the use of synthetic plant hormones. Science, N. Y., **108** (2807) 411.

C. L. Hamner u. Kiang Chi-Kien (1948): Use of a plastic material to increase the action of the sodium salt of 2,4-D. Science, N. Y., 107 (2787) 572.

F. E. Hance (1948): Weed control — a liquid concentrate of the isopropylester of 2,4-D miscible with oil or Water in any proportion. Science, N. Y., **108** (2803) 303.

J. H. M. Henderson (1948): A point regarding 2,4-D penetration. Science N. Y., **108** (2809) 483.

F. Kögl, H. Erxleben u. A. J. Haagen-Smit (1934): Über die Isolierung der Auxine a und b aus pflanzlichen Materialien. Z. physiol. Chem., **225**, 215.

F. Kögl, A. J. Haagen-Smit u. H. Erxleben (1934a): Über ein neues Auxin Heteroauxin aus Harn. Z. physilog. Chem., **228**, 90.

F. Kögl u. D. G. F. R. Kostermans (1934): Heteroauxin als Stoffwechselprodukt niederer pflanzlicher Organismen. Z. physiol.. Chem., **228**, 113.

H. Linser (1938): Zur Methodik der Wuchstoffbestimmung. Planta, **28**, 227.

H. Linser (1940): Über das Vorkommen von Hemmstoff in Pflanzenextrakten usw., Planta, **31**, 32.

J. W. Mitchell, B. D. Ezell u. M. S. Wilcox (1949): Effect of p-Chlorophenoxyacetic acid on the vitamin-C-content of snap beans following harvest. Science N. Y., **109**, 202.

F. Moewus (1948): Ein neuer Test für pflanzliche Wuchsstoffe. Naturwiss., **35**, 124.

B. Rademacher (1948): Neuartige Unkrautbekämpfungsmittel auf Wuchsstoffgrundlage. Z. Pflanzenkrankheiten (Phytopathologie) und Pflanzenschutz, **55**, 201.

J. A. B. Nolla (1948): The control of grass weed in sugar cane fields in Puerto Rico. Science, N. Y., **108** (2769) 113.

K. Schober (1949): Die Unkrautbekämpfung auf dem Ackerland. Die Landwirtschaft, 43.

W. Sexton (1949): The pharm. Journ., **162**, 12.

H. Stummeyer (1948): Wuchsstoffe zur Unkrautbekämpfung im Getreide. Neue Mitt. f. d. Landwirtschaft, **3**, 345.

E. R. Strommе u. C. L. Hamner (1948): Delayed maturity of bean plants sprayed with solutions of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid of nonherbicidal concentrations Science, N. Y., **107** (2772) 170.

F. W. Went (1929): Wuchsstoffe und Wachstum. Rec. trav. bot. néerl., **25, 1.**

W. A. Worth jr. u. A. M. McCabe (1948): Differential effects of 2,4-D on aerobic, anaerobic and facultative anaerobic micro-organisms. Science, **108** (2792) 16.

P. W. Zimmermann u. A. E. Hitchcock (1942): Substituted phenoxy and benzoic acid growth substances and the relation of structure to physiological activity. Contrib. Boyce Thompson Inst., **12,** 321.

Aus dem chemischen Laboratorium der Bundesanstalt für Pflanzenschutz in Wien

Theorie und Praxis der Polysulfidstufe

Ein analytischer Beitrag zur Kenntnis ihres Aufbaues und Zerfalles.

Von

Paul Reckendorfer.

Die im Jahre 1883 von Kenrick erstmalig zur Bekämpfung des Rebenmehltaues verwendete Schwefel(ätz)kalkbrühe wurde durch Zusammenkochen von frisch gebranntem Kalk und fein verteiltem Schwefel mit Wasser als klare, dunkelrotbraune Flüssigkeit erhalten. Schwefelkalkbrühe wird heute im großen fabriksmäßig hergestellt und findet im Hinblick auf ihre insektizide und fungizide Doppelwirkung sowie leichte Kombinierbarkeit z. B. mit Obc-emulgiert, Spritzgesarol, Kalkarsen, Tribleiarseniat usw. im Pflanzenschutz im Rahmen der Winter- und Nachwinterspritzung zur Bekämpfung von Läusen und Milben ebenso wie im Verlaufe der Sommerbehandlung gegen verschiedene Pilzkrankheiten allgemeine Verwendung.

Das unlösliche Sediment, das sich nach dem Verkochungsprozeß als dunkelgrüner Satz am Kesselboden ansammelt, besteht neben freiem Schwefel, Kalziumhydroxyd ($Ca[OH]_2$) und Kalziumkarbonat ($CaCO_3$) aus angereichertem Kalziumsulfit ($CaSO_3$). Die dunkelgrüne Farbe des Bodensatzes ist mit Rücksicht auf die Provenienz des verwendeten Schwefels auf das Vorhandensein von Schwefeleisenverbindungen zurückzuführen. Schwefelkalkbrühe kann daher nicht über mehr als höchstens Spuren von freiem Kalziumsulfit verfügen, da $CaSO_3$ in einer wässrigen Lösung, die gleichzeitig auch Polysulfide enthält, auf Grund der Umsetzung:

$$CaSO_3 + CaS_x = CaS_2O_3 + CaS_{x-1}$$

nicht bestehen kann und zwangsläufig in Kalziumthiosulfat (CaS_2O_3) übergeht. Die in der Schädlingsbekämpfung verwendete Schwefelkalkbrühe ist daher als eine Lösung folgender Bestandsprodukte aufzufassen: Kalziumpolysulfide (z. B. CaS_5, CaS_4), Kalziumthiosulfat (CaS_2O_3), vielleicht auch geringe Mengen frei vorhandenen Kalziummonosulfides (CaS) und Spuren von Kalziumsulfit ($CaSO_3$), bzw. Kalziumsulfat ($CaSO_4$).

Die im Rahmen der Schädlingsbekämpfung zur Anwendung gelangende Schwefelkalkbrühe hat im Ausmaße ihres toxischen Wirkungsbereiches zwei wesentliche Aufgaben zu erfüllen: eine insektizide und eine fungizide. Als Träger dieser toxischen Doppelwirkung kommen in erster Linie nur jene Schwefelverbindungen in Frage, die über ein großes Maß an Affinität zum Sauerstoff verfügen, was bei den Poly-

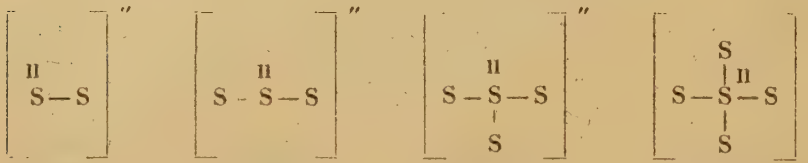
sulfiden der Fall ist. Als Kontaktgift haben die Polysulfidverbindungen (z. B. CaS_5, CaS_4) nach Wardle und Buckle (1923) die Eigenschaft, durch Sauerstoffentzug den Lebensbereich des Schädlings einzuengen und durch Blockierung seines Atmungssystems, bzw. durch Herbeiführung eines lebensbedrohlichen Funktionsstillstandes den geordneten physiologischen Ablauf zu unterbinden. Durch ihre substanzerweichende und somit ätzende, bzw. mazerierende Wirkung zerstören sie das Gefüge des Insektenpanzers und bringen den Aufbau der Gewebsschichten durch Verseifung zum Einsturz. Die fungizide Wirkung der Polysulfide muß so gedacht werden, daß der auf den Pflanzenteilen versprühte Spritzbelag in Auswirkung des durch den zersetzenden Einfluß der atmosphärischen Luft ausgelösten Abbauprozesses eine chemische Umwandlung erfährt und derart als letzte Zerfallsprodukte lediglich eine Kombination von Kalziumkarbonat ($CaCO_3$) und elementarem Schwefel aufweist. Der durch den chemischen Zerfall aufscheinende elementare Schwefel tritt dann als fungizide Komponente des Sprühfilms vollauf in Erscheinung, so daß die fungizide Wirkung des Spritzbelages im Hinblicke auf das fast unbegrenzt lange Vorhandensein wirksamen elementaren Schwefels auf ein langes Zeitmaß hinaus auf voller Höhe bleibt.

Es ist heute allgemein bekannt, daß die höchsten Glieder der in der Schwefelkalkbrühe mit einer maximalen Reichweite bis CaS_5 vermuteten Polysulfidverbindungen auch die insektizid am wirksamsten sind. Trumble fand seinerzeit bei seinen San José-Schildlaus-Versuchen (1936, Trumble), daß das Kalziumpentasulfid (CaS_5) die höchste toxische Wirksamkeit besitzt (95% Abtötungsziffer). In der Wertreihung folgen dann das Kalziumtetrasulfid (CaS_4) mit 87% und das Kalziumtrisulfid (CaS_3) mit 30%. Kalziummonosulfid (CaS) und Kalziumthiosulfat (CaS_2O_3) haben keine Kontaktgiftwirkung ergeben. Somit war der Beweis geliefert, daß der Polysulfidschwefelwert im Kalziumpentasulfid (CaS_5) in Bezug auf Toxizität und molekularen Aufbau seine Maximalstufe erreicht zu haben schien. Die ganz analogen Überlegungen gelten natürlich auch für die Bariumpolysulfidverbindungen. Beran (1937) hat nun seinerzeit die von Trumble aufgeworfenen Gedankengänge weiterverfolgt und, von der Erkenntnis der Parallelität in maximaler toxischer Wirkung einerseits und maximalem molekularen Aufbau andererseits ableitend, den Begriff der Polysulfidstufe entwickelt. Von dem Gedanken ausgehend, daß sich der Polysulfidschwefel nur auf der Basis des Monosulfidschwefels zu etablieren vermag, läßt sich nämlich die Polysulfidstufe aus dem Quotienten Polysulfidschwefel/Monosulfidschwefel ($CaS_5 = CaS.S_4$; $S_4/S_1 = 4$) errechnen. Durch Vermehrung des als Polysulfidstufe gefundenen Wertes (z. B. 4) um die Zahl 1 (z. B. $4 + 1 = 5$) erhält man dann die Molekularstufe (Gesamtstufe), die beim Pentasulfid (CaS_5) eben 5 beträgt. Eine in der letzten Zeit untersuchte 2-fach-starke Schwefelkalkbrühe (spez. Gew. = 1.24 entsprechend 28° Bé) ergab nun folgende Werte (1917, Wöber):

Thiosulfat-Schwefel 2.98
Polysulfid-Schwefel 17.76
Monosulfid-Schwefel 4.58
Gesamtschwefel 25.32
Polysulfidstufe (17.76/4.58) = 3.87
Molekularstufe (Gesamtstufe = $CaS_{4.87}$; 3.87 + 1 = 4.87) = 4.87

Im Verfolg eines zahlreichen Analysenmaterials läßt sich nun nachweisen, daß bei den handelsüblichen Schwefelkalkbrühen ebenso wie bei den Bariumpolysulfidpräparaten die Polysulfidstufe den Wert 4 nicht überschreitet und deshalb die Verbindung CaS_5 als abgesättigte Gesamtstufe angesehen werden muß.

Der Verfasser war schon seinerzeit bemüht (1937, Reckendorfer), ein Gedankengebäude dahingehend zu entwickeln, ob die Molekularstufe CaS_5 analytisch auch wirklich unumstößlich als die höchstmögliche Gesamtstufe angesehen werden muß und ob nicht vielleicht doch Beweise dafür vorhanden wären, daß eine Polysulfidstufe von einem größeren Wertmaß als 4 gefunden, bzw. nachgewiesen werden könnte. Die Bildung der Polysulfide wird nämlich auf die Betätigung koordinativer Valenzen (Nebenvalenzen) durch das S''-Ion gegenüber neutralen Schwefelatomen zurückgeführt, zumal nach Absättigung der Valenzkräfte (Hauptvalenzen) immer noch Affinitätsbeträge (Nebenvalenzen) vorhanden sind, welche nichtionisierbare Bindungen und damit eine Komplexbildung bewirken. Man gelangt so für die Ionen S_2''-, S_3''-, S_4''- und S_5''- zu folgenden Konstitutionsformeln:



Disulfid-Ion | Trisulfid-Ion | Tetrasulfid-Ion | Pentasulfid-Ion

Es ist unwahrscheinlich, daß das S''-Ion dem neutralen Schwefel gegenüber eine höhere Koordinationszahl als 4 betätigen wird. Es müßte aber mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß, in Anbetracht der großen Neigung des Schwefels, sich zu polymerisieren, statt der S-Atome unter Umständen auch S_2-Moleküle die Koordinationsstellen besetzen könnten, ohne daß es derart zu einer Ausweitung der Koordinationszahl kommen müßte, zu jener Größe also, die alle Moleküle, Reste oder Atome zahlenmäßig aufscheinen läßt, die außerhalb eines Zentralatomes für den Aufbau eines Komplexes erforderlich sind. Obgleich es nämlich bekannt ist, daß bei den Erdalkalipolysulfiden die Pentasulfidverbin-

dungen als gegen Zerfallserscheinungen am beständigsten zu gelten haben, besteht aber anderseits wieder Klarheit darüber, daß in der Ammonium(Alkali)polysulfidgruppe ein bis zur Polysulfidstufe 8 reichender und auch bei gewöhnlicher Temperatur noch beständiger Molekularkomplex von der Zusammensetzung $(NH_4)_2S_9$ mit der Konstitutionsformel

gefunden und beschrieben werden konnte.

Der Verfasser hat schon seinerzeit die Problemstellung erörtert (1937, Reckendorfer), ob in der Schwefelkalkbrühe neben dem Molekularkomplex CaS_5S_4 vielleicht noch freies Kalziummonosulfid (CaS) vorhanden ist, das, unbeschadet einer gewissen Bereitschaft zur Hydrolyse ($Ca[SH]_2$), solcherart dem Gesamtmoleküle nicht direkt angelagert, aber die Gesamtstufe im Sinne einer Werterhöhung zu beeinflussen in der Lage wäre. Es könnte nämlich auch die nachfolgende Version sehr gut erwogen werden: Der Schwefel des frei vorhandenen CaS und derjenige des dem Molekularkomplex angehörigen CaS bilden anfänglich den gesamten Monosulfidanteil der Brühe, der dann zum Polysulfidanteil derselben im Ausgangsverhältnis von z. B. 1 : 4 zu stehen kommt. Wäre es nun rein theoretisch möglich, durch irgendein analytisches Manöver den freien Monosulfidschwefel vorzeitig zum Ausscheiden zu bringen, so bliebe letztlich für das Verhältnis Monosulfidschwefel zu Polysulfidschwefel nur mehr der komplexgebundene Monosulfidschwefel übrig, so daß sich bei gleichzeitiger Unberührtheit des Polysulfidschwefelwertes ein ganz neues Verhältnis von 1 zu größer als 4 ergeben würde, zumal ja der frühere 1-Anteil durch vorzeitiges Ausscheiden des als frei gedachten Monosulfidschwefels kleiner geworden ist. Das wäre aber nur dann möglich, wenn im Aufbau des Molekularkomplexes von Haus aus eine höhere Polysulfidstufe angenommen werden kann. Die in Bezug auf den geschlossenen Molekularkomplex schon ursprünglich höhere Polysulfidstufe von einem Werte von größer als 4 würde eben in der Gesamtbilanz durch den frei vorhandenen Monosulfidschwefel auf einen solchen von scheinbar 4, bzw. kleiner als 4 herabgemindert, und zwar solange, als der frei gedachte Monosulfidschwefel als ausgleichender Faktor noch vorhanden ist.

Es schien somit zweckmäßig, Versuche zu unternehmen, um im Ablaufe einer analytischen Maßnahme ein vielleicht frei vorhandenes CaS durch Blockierung vorzeitig zum Ausscheiden zu bringen. Diesbezüg-

liche Versuchsanstellungen gingen aber in ihren Ergebnissen jeweils über die singuläre Zielsetzung hinaus und ergaben in der Folge dann immer eine derart allgemeine Veränderung des Gesamtbildes, daß eine erhoffte Schlußfolgerung praktisch nicht mehr möglich war. Da nun eine analytische Aufsplitterung der dem Komplexverbande zu- und eingeordneten Bestandsprodukte derart nicht restlos möglich war, wurde die Beantwortung der Problemstellung, ob in der Schwefelkalkbrühe die bisher als dominierend angenommene Molekularstufe CaS_5 analytisch auch wirklich als die höchstmögliche Gesamtstufe angesehen werden muß, auf dem einfacheren und mehr Erfolg versprechenden Wege der Synthese versucht.

Dem Schrifttume nach (1939, Sorauer) erfolgt die Herstellung von Schwefelkalkbrühe durch Verkochen von Kalkmilch und Schwefel unter gleichzeitiger Erneuerung des während des Reaktionsablaufes verdampfenden Wassers. Die mengenmäßigen Ausgangsverhältnisse sind in der Literatur verschieden angegeben. So empfiehlt Slyke als Verhältnis von $CaO : S : H_2O$ ein solches von 8.6 : 19.3 : 100. Vermorel und Dantony wieder empfehlen 7.7 : 24.6 : 100, Morse schlägt ein solches von 30 : 20 : 100 vor und Ludwigs 0.9 : 2 : 10. Die Kochdauer ist schwankend und liegt meistens unter 1 Stunde. Die Konzentration der so erhaltenen Brühe hängt davon ab, ob im Ablaufe des Aufbereitungsganges das verdampfende Wasser ganz oder nur teilweise ersetzt wird. Die bei der Herstellung der Schwefelkalkbrühe sich abspielenden Vorgänge sind mehrfach noch ungeklärt. Man vermutet, daß sich zunächst einmal H_2S und SO_2 bilden, die sich dann mit dem Kalk zu CaS und $CaSO_3$ umsetzen. Im Verfolg einer Ausweitung des CaS-Moleküles entstehen im weiteren Verlaufe und im Rahmen komplexchemischer Reaktionen durch Aufnahme von Schwefel die Polysulfide, die wahrscheinlich in CaS_5 ihre höchstmögliche Gesamtstufe repräsentieren. Es schien daher aufschlußreich, durch synthetische Darstellung, bzw. Entwicklung einer Brühenreihe, die, rein theoretisch wenigstens, genau den stöchiometrischen Verhältnissen der Molekularverbände von CaS bis CaS_9 nachgebildet war, bzw. durch Auswertung der Ergebnisse ihrer nachfolgend analytischen Aufsplitterung einen Einblick in den stufenweisen Aufbau der den Molekularkomplexen zu- und eingeordneten Bestandsprodukte gewinnen zu wollen.

Die nachfolgende Tabelle bringt nun im Aufbau ihrer Vertikalspalten in horizontaler Reihenfolge die den Molekularverbänden von CaS bis CaS_9 zugeordneten und im Blickfelde der bereits abgehandelten Überlegungen rechnerisch erfaßbaren theoretischen Werte für die entsprechenden Polysulfid- und Gesamtstufen. Im Anschluß daran reihen sich die stöchiometrisch festgelegten mengenmäßigen Ausgangsverhältnisse für CaO, S und H_2O. Zur Sicherstellung einer entsprechenden Ausbeute wurde durchgehend mit dem 40-fachen Ausgangsverhältnis gearbeitet, so daß also auf 40 g CaO - 100%ig. rund 400 ccm H_2O und

Tabelle 1

Molekularkomplex	CaS = CaS	$CaS.S$ = CaS_2	$CaS.S_2$ = CaS_3	$CaS.S_3$ = CaS_4	$CaS.S_4$ = CaS_5	$CaS.S_5$ = CaS_6	$CaS.S_6$ = CaS_7	$CaS.S_7$ = CaS_8	$CaS.S_8$ = CaS_9
Theoretische Polysulfidstufe	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Theoretische Gesamtstufe	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Gewichtsteile CaO	1·0	1·0	1·0	1·0	1·0	1·0	1·0	1·0	1·0
Gewichtsteile S	0·57	1·14	1·71	2·28	2·85	3·43	4·00	4·57	5·14
Gewichtsteile H_2O	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Thiosulfat-S	2·93	2·87	2·89	2·85	2·81	2·78	2·89	2·89	2·90
Polysulfid-S	8·33	11·45	9·95	10·62	10·40	9·07	10·24	11·43	9·04
Monosulfid-S	2·70	3·09	2·72	3·00	2·77	2·48	2·73	3·13	2·20
Gesamt-S	13·96	17·41	15·56	16·47	15·98	14·33	15·86	17·45	14·14
Analytisch ermittelte Polysulfidstufe	3·10	3·70	3·65	3·54	3·76	3·65	3·75	3·65	4·10
Analytisch ermittelte Gesamtstufe	4·10	4·70	4·65	4·54	4·76	4·65	4·75	4·65	5·10

die 40-fache Menge der in den Kolonnen jeweils angegebenen Schwefel-Gewichtsteile verbraucht wurden. Da der gebrannte Kalk in Bezug auf seinen CaO-Gehalt nur 95%ig war, wurden rund 42 g CaO genommen. Der zu den Synthesen verwendete Ventilatoschwefel war von fast 100%iger Reinheit. Zunächst wurden also 42 g CaO mit zirka 400 ccm destillierten Wassers gelöscht und auf dem Wasserbade zu einer einheitlichen Kalkmilch verrührt. Die Hinzugabe der äquivalenten Schwefelmengen erfolgte in kleinen Anteilen und unter beständigem Umrühren. Die Temperaturen wurden im weiteren Ablaufe des Verkochungsprozesses unter dauerndem Rühren bei etwa 95° C gehalten. Die Kochdauer überschritt niemals 1 Stunde. Das während des Kochvorganges verdampfende Wasser wurde nicht sogleich ergänzt, aber die nach vollendeter Brühenbereitung, bzw. nach dem Klarfiltrieren erhaltenen Brühen durch zweckmäßige Verdünnung auf allgemein 20 Grad Baumé eingestellt, was einem spezifischen Gewicht von ungefähr 1.16 entspricht. Derart war die Grundlage für eine vergleichsweise Beurteilung gegeben.

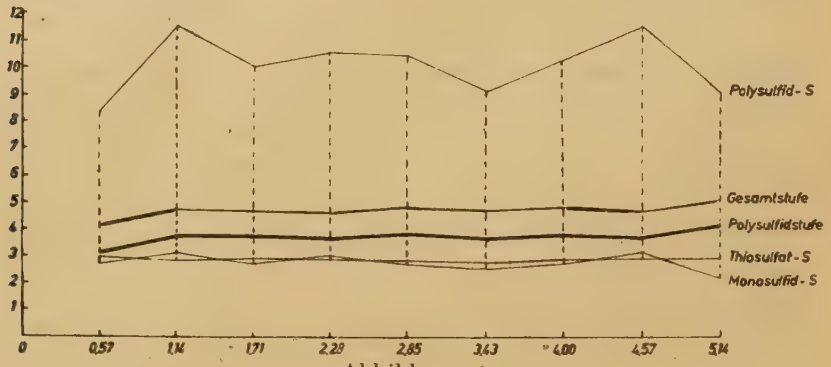


Abbildung 1

Die im Rahmen der vorbesprochenen synthetischen Entwicklung anfallenden Schwefelkalkbrühen wurden zum Zwecke der Aufgliederung ihrer dem jeweiligen Molekularkomplexe zu-, bzw. eingeordneten Bestandsprodukte nach dem für Polysulfidbrühen Geltung habenden Analysengange von W ö b e r (1917) untersucht. Die diesbezüglichen Analysenergebnisse finden sich als Thiosulfat-, Polysulfid-, Monosulfid- und Gesamtschwefel im Anschlusse an die in der Tabelle aufscheinenden Ausgangsverhältniszahlen vermerkt und verstehen sich im Sinne des W ö b e r'schen Konzeptes als Gramm in 100 ccm Originalbrühe. Das aus den analytischen Reihenwerten der Tabelle 1 übersichtshalber aufgebaute Kurvenschema soll in der vorstehenden Abbildung 1 in seinem bildhaften Verlaufe näher dargestellt werden. Die Abszisse enthält die steigenden stöchiometrisch festgelegten mengenmäßigen Ausgangsverhältnisse an Gewichtsteilen Schwefel, wie sie je 1 Gewichtsteil CaO ent-

sprechen. Die diesen Abszissenwerten zugeordneten Ordinaten vereinigen sowohl die Analysenwerte für Thiosulfat-, Polysulfid- und Monosulfidschwefel als auch die folgerichtig sich ergebenden Verhältniszahlen für die Polysulfid- und Gesamtstufe, die ebenfalls der Tabelle 1 entnommen sind.

Aus Tabelle und Abbildung ist zunächst einmal ersichtlich, daß die den Molekularverbänden von CaS bis CaS_9 zugehörigen Polysulfidstufen, abgesehen von den Extremwerten 3·10 und 4·10, durchwegs zwischen 3·54 und 3·76 zu liegen kommen und derart einer Gesamtstufe von rund 4·5 bis 4·8 entsprechen, was wieder einem Molekularkomplex $CaS_{4.5-4.8}$ gleichkommt, einer Verbindung also, die in ihrem molekularen Aufbau um CaS_5 herum gelegen ist. Es soll nun an dieser Stelle sogleich die interessante Tatsache vermerkt werden, daß aus dem kurvenmäßigen Verlauf der Polysulfidstufen einschließlich der beiden Extremwerte kein anderer Molekülaufbau als CaS_4, bzw. CaS_5 rekonstruiert werden kann, unbeschadet des Umstandes, daß die mengenmäßigen Ausgangsverhältnisse durchlaufenden molekularen Konstellationen von CaS bis CaS_9 entsprochen hätten. Da aber, von den Extremwerten abgesehen, die Molekularstufe $CaS_{4.5-4.8}$ mehr dem CaS_5-Molekül zustrebt, scheint diesem auch dem Schrifttume nach für den Aufbau der Schwefelkalkbrühe als am wahrscheinlichsten Geltung habenden Molekularkomplex nicht nur chemische sondern auch toxische Bedeutung zuzukommen. In diesem Zusammenhange könnte natürlich sofort der Einwand erhoben werden, daß in der entwickelten Brühenreihe synthetisch alle oder fast alle Molekularstufen durchlaufen und auch erhalten wurden und derart je Erzeugungscharge nur ein Gemisch aus der Folge von CaS bis CaS_9 vorliegt, so zwar also, daß dem vorstehend deklarierten $CaS_{4.5-4.8}$-Molekül nur die Bedeutung eines Mittelwertes aus einer sich vielleicht lückenlos ergebenden Polysulfidreihe zukommen würde. Dieser Einwand kann aber sogleich entkräftet werden durch die Entgegnung, daß bei den Synthesen der Molekularkomplexe CaS_6 bis CaS_9 Gesamtstufen von 4·65 bis 5·10 erhalten wurden, die durchwegs Molekulargrößen von höchstens CaS_5, eher aber kleiner als CaS_5, entsprechen. Würden also in der Brühenreihe von CaS_6 an höhere Polysulfide in vorherrschendem Maße anwesend sein, so wäre zwangsläufig als Mittelwert eine über das Molekül CaS_5 hinausreichende Gesamtstufe zu erwarten. Anderseits aber wieder würden im Überschuß anwesende Glieder von CaS_5 abwärts, also CaS bis CaS_4, den als Prädilektionsstufe angenommenen Molekularkomplex CaS_5 derart erniedrigen, daß niemals eine durchlaufend sich auf dem Niveau von rund 3·5 bis 3·8 haltende Polysulfidstufe ergeben könnte. Im Hinblicke auf diese folgerichtig abgehandelten Erwägungen steht also im Ablaufe einer Schwefelkalkbrühe-Synthese mit hoher Wahrscheinlichkeit das beinahe singuläre Auftreten eines Molekularkomplexes um CaS_5 herum zu erwarten.

In diesem Zusammenhange bleibt jetzt noch die schon eingangs erwähnte Fragestellung zu beantworten, ob in der Schwefelkalkbrühe vielleicht doch ein frei vorhandenes Kalziummonosulfid angenommen werden kann, das dem Gesamtkomplex zwar nicht direkt angelagert ist, aber die Gesamtstufe im Sinne einer Werterhöhung zu beeinflussen in der Lage wäre. Dazu ist nun folgendes zu sagen. Die durch synthetische Darstellung gestaltete Brühenreihe ergibt in ihrer Gesamtentwicklung, bzw. im Ablaufe der analytischen Aufgliederung ihrer Bestandsprodukte den immer gleichmäßig bildhaften Ausdruck einer Schwefelkalkbrühe mit beinahe singulärem Auftreten eines Molekularkomplexes um CaS_5 herum, gleichgültig ob der zur Ausweitung des CaS-Moleküles eingesetzte Schwefel im Hinblicke auf den zustandegekommenen CaS_5-Komplex im Unter- oder Überschuß vorhanden war. Dieser Umstand läßt nun die Erwägung als berechtigt erscheinen, daß ein fast ausschließlich dem CaS_5-Molekül zustrebender Reaktionsablauf jeweils selbst Spuren freien Kalziummonosulfides zum Aufbau der mit CaS_5 angenommenen Prädilektionsstufe heranziehen würde. Solcherart erscheint das Vorhandensein von freiem CaS als gänzlich unwahrscheinlich, zumal selbst angenommenermaßen bei Bildung vorerst höherer Polysulfidstufen und derart nach in der Hitze vollzogenem Anlagerungsprozeß ein bei gewöhnlichen Temperaturen rückläufiger Abbau und Zerfall nur unter Abscheidung elementaren Schwefels bis zum schließlichen Zustandsbilde des für diesen Temperaturbereich Geltung habenden CaS_5-Komplexes zu erwarten steht.

Da nach den Untersuchungen von Trumble (1936) das Kalziumpentasulfid (CaS_5) mit einem San José-Abtötungserfolg von rund 95% eine fast an 100% heranreichende insektizide Wirksamkeit besitzt, muß der Schwefelkalkbrühe und somit zwangsläufig auch den Bariumpolysulfidpräparaten im Sinne ihrer Kontaktgiftwirkung ein hohes Ausmaß an toxischer Wirkungsbreite zugebilligt werden.

Zusammenfassung.

Es wurde der Versuch unternommen, durch synthetische Darstellung, bzw. Entwicklung einer Schwefelkalkbrühenreihe, die rein theoretisch den stöchiometrischen Verhältnissen der Molekularverbände von CaS bis CaS_9 nachgebildet war, bzw. durch Auswertung der Ergebnisse ihrer analytischen Aufsplitterung einen Einblick in den stufenweisen Aufbau der den Molepularkomplexen zu- und eingeordneten Bestandsprodukte zu gewinnen. Auf Grund dieser Untersuchungsergebnisse steht im Ablaufe einer Schwefelkalkbrühesynthese mit hoher Wahrscheinlichkeit das beinahe singuläre Auftreten eines Molekularkomplexes um CaS_5 herum zu erwarten.

Summary.

By synthetic development of a lime-sulphurwash series theoretically similar to the stechiometric conditions of the molecular combinations

from CaS to CaS_9, and by utilization of the results of their analysis the attempt was made to penetrate into the gradational construction of the components connected in and with the molecular complexes. The results of these investigations let expect with great probability in the course of a lime-sulphurwash synthesis the almost singular appearance of a molecular complex around CaS_5.

Literaturnachweis.

Wardle R. A. and Buckle Ph. (1923): The principles of insect control. Manchester 1923.

Trumble E. (1936): Better Fruit, **30**, Jänner 1936, 5.

Beran F. (1937): Die zweckmäßigste Zusammensetzung der Schwefelkalkbrühe. Ein Beitrag zur Frage der Pflanzenschutzmittel-Standardisierung. Landeskultur **4**, 39—42.

Reckendorfer P. (1937): Die chemischen Grundlagen der Wirkungsweise der Schwefelkalkbrühe. Ein analytischer Beitrag zur Kenntnis ihres Zerfalles. Phytopathologische Zeitschrift, **10**, 306—331.

Sorauer P. (1939): Handbuch der Pflanzenkrankheiten. Paul Parey-Berlin. VI. Band, 1. Halbband, 425 ff. Siehe dort auch Slyke, Vermorel und Dantony, Morse und Ludwigs.

Wöber A. (1917): Titrimetische Bestimmung von Polysulfidschwefel neben Monosulfid- und Thiosulfatschwefel in der Schwefelkalkbrühe. Chemiker-Zeitung Nr. 83/84, 569 ff.

Referate:

Jary (S. G.): **Good Control of Insect Pests (Richtige Bekämpfung schädlicher Insekten).** Hodder and Stroughton Ltd., London, 1948, 216 S.

Dieses Buch richtet sich in gleicher Weise an Studenten wie an praktische Landwirte. In einer übersichtlichen und sehr ansprechenden Form führt uns der Verfasser durch die Welt der Pflanzenschädlinge. Jedem der 8 Kapitel ist zur raschen Orientierung eine Zusammenfassung vorangestellt, die den wesentlichen Inhalt des betreffenden Abschnittes skizziert. Nach der einleitenden Besprechung der wirtschaftlichen Bedeutung der Insekten und der Begriffsabgrenzung, wird im folgenden Kapitel die Systematik, Anatomie und Physiologie der Insekten in allgemein verständlicher Form behandelt. Zwei umfangreiche Kapitel (3 und 4) sind den Insektiziden gewidmet, wobei besonders auf die Vermittlung der Grundlagen dieses Gebietes Wert gelegt wird. Vom Giftbegriff ausgehend wird die Natur der verschiedenen Insektizidtypen unter jeweiliger Anführung der wichtigsten Vertreter besprochen. Schließlich finden die Zubereitung und praktische Verwendung der Insektenbekämpfungsmittel eine eingehende Behandlung. Im Kapitel 5 werden die Feldschädlinge und ihre Bekämpfung, im Kapitel 6 die Obstbaum- und Hopfenschädlinge, im Kapitel 7 die Garten- und Glashausschädlinge unter Berücksichtigung des neuesten technischen Standes eingehend behandelt. Das Schlußkapitel gibt einen Ausblick auf die neueste Entwicklung der Schädlingsbekämpfung. Verfasser weist darauf hin, daß eine Verbesserung unserer Kenntnisse von der Anatomie und Physiologie der Schädlinge nötig ist, um zu einer Verbesserung der Schädlingsbekämpfung zu gelangen. Alle Fragen, die gegenwärtig im Vordergrund wissenschaftlicher Betrachtungen stehen, werden in diesem Kapitel wenigstens kurz gestreift. Ein auf hohem Niveau stehendes und doch leicht verständliches, bestens zu empfehlendes Buch! F. Beran.

Stapley (J. H.): **Pests of Farm Crops (Schädlinge der Feldfrüchte).** Farmer & Stock-Breeder Ltd., London, 1949, 325 S.

Der feldbauliche Pflanzenschutz ist heute noch in allen Ländern gegenüber dem Pflanzenschutz im Obst-, Wein- und Gartenbau im Rückstand. Dies liegt vor allem daran, daß die Auswahl an wirtschaftlichen Methoden im feldbaulichen Pflanzenschutz nicht so groß ist wie auf den anderen Gebieten. Dies kommt auch in einem Mangel an brauchbarer Literatur über diesen Gegenstand zum Ausdruck. Der Verfasser dieses Büchleins unterzieht sich der dankenswerten Aufgabe, einen praktischen Leitfaden über das Gebiet der tierischen Feldschädlinge zu schaffen, der vor allem den landwirtschaftlichen Förderungsorganen als Grundlage für ihre Arbeit dienen soll. Die Berücksichtigung wissenschaftlicher Momente bei Behandlung des Stoffes, insbesondere auch der wissenschaftlichen Literatur, läßt das Buch auch über diesen praktischen Zweck hinaus wertvoll erscheinen.

Einleitend werden die wirtschaftlichen Auswirkungen des Schädlingsbefalles und die Bedeutung der Schädlingsbekämpfung behandelt. Dieser Einleitung folgt eine Übersicht über die Schädlinge der wichtigsten Feldfrüchte unter Anführung des Schadensbildes und des Zeitpunktes des Auftretens. Diesem Abschnitt schließt sich die Besprechung der Schädlingsbekämpfungsmethoden an; ohne Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben, wird in sehr knapper Form eine Orientierung über

dieses Gebiet gegeben, die für die meisten praktischen Zwecke ausreichend sein dürfte. Diesem methodischen Teil folgt die Besprechung der wichtigsten Schädlingsgruppen der Insekten, wobei stets die zweckmäßigsten Bekämpfungsmaßnahmen kurz angeführt sind. Am Ende jedes Abschnittes findet sich auch ein Literaturhinweis. Gute Abbildungen — meist Strichzeichnungen — vervollständigen den gediegenen Text dieses Buches, das empfohlen werden kann. F. Beran.

Horber (E.): **Das Verhalten wichtiger kleiner Lebewesen im Boden bei der Bekämpfung der Engerlinge und Drahtwürmer mit Hexapräparaten.** Der ostschweizerische Landwirt, **43**, 1948, 1783—1785.

Je mehr die Wirkungsbreite der modernen synthetischen Insektizide gesteigert wird, desto häufiger wirft sich die Frage auf, welche Auswirkungen die Anwendung so hochwirksamer Insektizide auf die Biozönose eines bestimmten Gebietes haben mag. In den letzten Jahren wurde der Frage der Bekämpfung bodenbewohnender Schädlinge — die zu den größten Schadensstiftern in der Landwirtschaft zählen — größte Aufmerksamkeit geschenkt. Es konnten Mittel und Verfahren entwickelt werden, die z. B. gegen Engerlinge und Drahtwürmer Erfolge erzielen lassen, wie sie früher nur schwer erreicht wurden. Vor allem sind es die Hexachlorcyklohexanpräparate, die für diese Zwecke in steigendem Maße Verwendung finden. Im Zusammenhang mit diesen Arbeiten erhebt sich ebenfalls die Frage, wie weit nützliches Bodenleben durch die Anwendung solcher Insektizide vernichtet wird.

In der Schweiz wurde der Prüfung dieser Frage besonderes Augenmerk zugewandt und es zeigte sich bei den Versuchen der Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt und der Firma Maag, daß beispielsweise ein Rückgang der Anzahl der Regenwürmer im Boden durch die Anwendung von Hexamitteln nicht eintritt. Im Institut Pasteur in Paris wurde festgestellt, daß die Hexamittel keinen hemmenden Einfluß auf die zelluloseabbauenden Bakterien, die Nitritbakterien, die ammonifizierenden Bakterien sowie auf Aktinomyzeten ausüben. Im Gegenteil wurde eine stärkere Vermehrung der aeroben Stickstoffixierer (Azotobakter) und Nitratbakterien festgestellt. Auch von amerikanischen Stationen wird ähnliches berichtet. Diese Feststellungen bedeuten, daß die Hexamittel gegenüber den bisher in insektizider Hinsicht nicht so wertvollen Produkten, wie Schwefelkohlenstoff usw., noch überdies den Vorteil besitzen, daß sie für gewisse nützliche Bodenbewohner nicht so schädlich sind wie die bisher angewandten Produkte. F. Beran.

Nicholas (D. J. D): **The Application of Rapid Chemical Tests to the Diagnosis of Mineral Deficiencis in Horticultural Crops. I. Crops Grown on a Manural Trial (Die Anwendung chemischer Schnellverfahren zur Feststellung von Nährstoffmangel bei Gartenkulturen, I. Pflanzen im Düngeversuch.)** Journ. Horticult. Science **24**, 1948, 72—105.

Die in früheren Veröffentlichungen beschriebene Blatt-Testmethode wird zur Bestimmung von löslichem K, Mg, Ca, P, Cl, Mn und Nitratstickstoff im Gewebe angewendet.

Zwei Sorten von Kartoffeln (Majestic und Kerr's Pink) und Blumenkohl, wurden mittels dieser Gewebe-Schnelluntersuchungmethode auf Mangel von K, Mg, P, N und Mn geprüft.

Die Gewebetestdaten zeigten sowohl die Wirksamkeit der Düngerbehandlung als auch Unterschiede im Nährstoffgehalt verschiedener Kulturen von gleichartigen, benachbart liegenden Parzellen auf. Auf Kalimangelparzellen (mit N-, P-Düngung), zeigten die Kartoffelpflanzen einen geringeren K-Gehalt als Blumenkohl. Es gelang Schwellenwerte

festzulegen, bei welchen Mangel an K, Mg, P und N sichtbare Merkmale hervorrief, wobei die mit dieser Methode erhaltenen Resultate im wesentlichen mit der schätzenden Erfassung übereinstimmten.

Es erwies sich als notwendig, das Feldverfahren auf eine gewisse Norm zu bringen und morphologisch ähnliche Pflanzenarten zu verwenden, ebenso ist im Hinblick auf jahreszeitliche Schwankungen verschiedener Nährstoffe Vorsicht bei der Auswertung geboten. So war es nicht möglich, mittels der Nitratuntersuchung N-Mangel bei Kartoffel und Blumenkohl am Ende der Wachstumsperiode festzustellen, da mit dem Fortschreiten der Jahreszeit der Nitrat-N ständig niedriger wird. Andererseits war es möglich, auf Grund der Kenntnis dieses Cyklus mittels dieser Methode der Gewebeuntersuchung die Entwicklung von Mangelerscheinungen oder Giftwirkungen, die erst in einem späteren Entwicklungsstadium an den Kulturen sichtbar wurden, vorweg zu erkennen.

Mangel an K und N konnte bereits am Beginn der Wachstumszeit durch die chemische Gewebebestimmungsmethode festgestellt werden, wobei K- und N-Mangel bei Kartoffel schließlich eine bemerkenswerte Herabsetzung des Erntegewichtes hervorrief und bei Blumenkohl hauptsächlich Stickstoffmangel Ursache niederer Ernten war.

Die Gewebebestimmungsmethode erwies sich infolge ihrer einfachen Durchführung besonders für Feldversuche geeignet und bietet gegenüber dem längeren Verfahren der vollständigen chemischen Analyse den Vorteil der schnellen Diagnose.

Hingegen erwies sich die Gewebebestimmungsmethode bei Vorliegen von hohen Werten bei gesunden gut gedüngten Pflanzen nicht als ausreichend, wahrscheinlich weil oberhalb eines bestimmten Gesamtgehaltes die Empfindlichkeit der Methode hinsichtlich weniger leicht löslicher Stoffe schnell abnimmt oder die Zeit von 15 Minuten für die Extraktion der löslichen Nährstoffe nicht ausreicht J. Henner.

Ducet (G.) & Grison (P.): **Variation de la teneur en lipides choliniques du Doryphore, au cours de sa vie imaginale et en fonction de son alimentation. (Schwankungen des Gehaltes an Lipoiden aus der Gruppe der Choline beim Kartoffelkäfer im Verlaufe seines Imaginalstadiums und als Funktion seiner Ernährung.)** Compt. rend. Acad. Sc. 227, 1272—1274. 1948.

Die Lipoide aus der Gruppe der Choline sind in Pflanzen während des Wachstums häufige Verbindungen, die auch bei Tieren sehr zahlreich vertreten sind. Für die phytophagen Insekten stellen sie einen wichtigen Faktor der Fruchtbarkeit dar. Der Autor bestimmte den Cholingehalt beim Kartoffelkäfer in Abhängigkeit von seinem Alter und der Ernährung, und fand, daß von den Cholinen die cholinoiden Lipoide weitaus die wichtigsten sind. Er folgert, daß die Änderung des Gesamt-Cholingehaltes auch die Veränderungen des Gehaltes an Lipoiden aus der Gruppe der Choline treu zum Ausdruck bringt. Die Bestimmung geschah nach Zerstörung der Gewebe in verdünnter Salpetersäure durch Fällung der Choline. Aus einer vom Autor beigefügten Tabelle geht hervor, daß der Cholingehalt besonders bei weiblichen Käfern nach der Diapause nur etwa halb so groß ist wie unmittelbar nach der Puppenruhe; am höchsten ist er zur Zeit der Vermehrungsperiode. Aber auch Sorte und Alter der Nahrungspflanze bestimmen den Cholingehalt des Kartoffelkäfers. Die Blätter in der Nähe der Vegetationspunkte sind stets reicher an solchen Stoffen als die Basalblätter. W. Faber.

Nicholas (D. J. D.): **The Application of Rapid Chemical Tests to the Diagnosis of Mineral Deficiencies in Horticultural Crops. II. Crops Grown at Various Centres. (Die Anwendung chemischer Schnellverfahren zur Feststellung von Nährstoffmangel in Gartenkulturen. II. Pflanzen, an verschiedenen Orten gewachsen.)** Journ. horticult. Science **24**, 1948, 106—122.

Zum weiteren Vergleich wurde die Gewebebestimmungsmethode zur Feststellung von K-, Mg-, Ca-, P- und N-Mangel sowie von Mangan- und Chlorgiftwirkung bei Kartoffel, Tomate, schwarzer und roter Johannisbeer und Apfel angewendet, deren Standorte weit voneinander entfernt waren. Sowohl bei der Behandlung des Bodens mit Dünger, als auch bei der Spritzung der Blätter ergab die angewendete Methode zufriedenstellende Resultate. Sie zeigt gute Übereinstimmung mit der Augenscheinmethode und ist von besonderem Wert, wenn die Ursachen schwer durch visuelle Beurteilung allein festgestellt werden können, wie es beim Säurekomplex bei der Kartoffel, wo K-, Mg-, Ca-, P- und N-Mangel sowie Mangangiftwirkung zugleich aufscheinen, ferner beim Kalimangel und der Chlorgiftwirkung bei der schwarzen und roten Johannisbeere (wo Nahrungsmangel eine Dürre vom Rande her hervorruft) und schließlich bei Kalium- und Magnesiummangel bei Apfel (Randdürre) der Fall ist.

Bei allen untersuchten Kulturen stimmten die erhaltenen Werte der Gewebetestmethode und der Aschenanalyse bei Mangelerscheinungen und Giftwirkungen gut überein. Dieser Vergleich erweist die ausgedehnte Anwendbarkeit der Gewebebestimmungsmethode beim Studium pflanzlicher Erkrankungen, die durch Nährstoffmangel hervorgerufen werden. J. Henner.

Forsberg (J. L.) und Binkler (A. M.): **The Effect of Seed Treatments, Commercial Fertilizers, and Minor Elements on Root Rot, Stand, and Yield of Pod Peas. (Die Wirkung von Saatgutbehandlung, Handelsdüngern und Spurenelementen auf Wurzelfäule, Stand und Ertrag von Erbsen.)** Phytopathology **37**, 1947, 650—656.

Die Ergebnisse weiterer Versuche in Colorado im Jahre 1944 zur Bekämpfung der Erbsenwurzelfäule (Rhizoctonia [Corticium] solani, Pythium ultimum, Ascochyta pinodella und Fusarium solani var. martii f. 2) durch Saatgutbehandlungen und Bodenverbesserungen stimmten im großen und ganzen mit denen früherer Jahre überein. Saatgutbeizung mit verbessertem Ceresan, Du Pont 1452-F (bei beiden 28·4 Gramm auf 35 Liter), Arasan, Spergon oder gelbem Cuprocide (bei allen 56·8 Gramm) verbesserten gewöhnlich den Auflauf und steigerten auf ungeimpften Parzellen die Produktion. Dagegen zeigte sich in Topfversuchen kein deutliches Ansteigen der Auflaufzahl trotz Saatgutbehandlung, wenn F. solani var. martii im Boden anwesend war. Die Sorte Laxtonian war teilweise empfänglich gegenüber diesem Erreger, die Sorte Little Marvel wurde dagegen nicht deutlich angegriffen. Spergon und Arasan war gegen C. solani wirksam, bei Laxtonian und Rogers 95 wurden die durch den Erreger verursachten Schäden durch verbessertes Ceresan herabgesetzt. Die Zahl der durch P. ultimum abgestorbenen Pflänzchen hatte bei der Sorte Little Marvel bei Spergon, Arasan und Cuprocide leicht zugenommen, die beiden anderen Sorten hatten auf die Behandlung nicht reagiert. A. pinodella wurde bei Rogers 95 durch Spergon und Arasan wirksam bekämpft.

Glashausversuche wurden durchgeführt, um die Ursache für die gegenteiligen Ergebnisse der Saatgutbehandlung bei den Feldversuchen im Jahre 1943 aufzuklären. Dabei wurde die Sorte Wisconsin Sweet in neun

verschiedenen Böden gezogen, sieben von ihnen stammten von den Erbsenfeldern. Bei fünf Bodenarten wurde bei Verwendung von verbessertem Ceresan und Spergon ein deutlicher Zuwachs beobachtet, doch scheint es, daß außer der Saatgutbehandlung noch andere Faktoren den endgültigen Stand beeinflußt hatten.

Die Wirkung der Saatgutbehandlungen wurde durch Kombination mit Düngemitteln nicht vergrößert. Auch wurden durch Anwendung von Kupfer, Eisen, Zink oder Mangan Stand und Ertrag nicht erhöht.

T. Schmidt.

Taylor (R. E.), Cronshey (J. F. H.) und Dillon Weston (W. A. R.): **Seed Disinfection. VIII. Radishes. (Saatgut-Desinfektion. VIII. Radieschen.)** J. agric. Sci., **37**, 1947, 267—269. Ref. nach RAM., **27**, 1948, 168.

Obwohl durch das Saatgut übertragene Krankheiten — soweit bekannt — bei Radieschen keine ausschlaggebende Rolle spielen, wurden im Sandy-Distrikt von Bedfordshire Versuche durchgeführt, um zu ermitteln, ob bei sehr früher Aussaat durch Samendesinfektion eine Erhöhung des Standes zu erzielen ist. Die Ergebnisse vorläufiger Versuche im Jahre 1936 zeigten, daß Behandlungen mit Methylquecksilberphosphat in einem Streckmittel oder mit einem Handelsprodukt C bei Samen, die am 14. Februar gesät wurden, ein beträchtliches Ansteigen der Auflaufzahl bewirkten. Bei runden Sorten wirkte ersteres besser als C. Bei langen Sorten war ein deutlicher Anstieg der Auflaufzahl, nicht aber des endgültigen Standes zu beobachten, wenn ein anderes Handelsprodukt A verwendet wurde. Während weiterer Versuche von 1945/46 wurden zwei runde und eine lange Sorte mit A und einem dritten, staubförmigen Produkt H behandelt. Einzig und allein ein zweiter Versuch im Jahre 1946 (gesät am 19. Februar) ergab ein deutliches Ansteigen der Auflaufzahl. Die Keimung fiel mit sehr kaltem Wetter, mit Frost und etwas Schnee zusammen. Es ist anzunehmen, daß die Behandlung von Radieschen-Saatgut nützlich ist, wenn zur Zeit der Keimung schlechte Witterung herrscht und frühes Säen Vorteile bringt.

T. Schmidt.

Meyer (E.): **Zur Bekämpfung des Rapsglanzkäfers mit synthetischen Insektiziden.** Zeitschr. f. Pflanzenkr. (Pflanzenpathologie) und Pflanzenschutz **55**, 1948, 213—232.

Die Abhandlung betrifft Studien und Versuche, die 1943 und 1944 im Landkreis Bonn ausgeführt wurden, um die gegen Rapsglanzkäfer üblichen Derris-Stäubemittel durch synthetische Insektizide zu ersetzen. Überwinternde Rapsglanzkäfer wurden an feuchten Stellen im Bodenstreu von Waldrändern gefunden. Die schwersten Ausfälle durch den Befall entstanden auf zurückgebliebenen Schlägen in Waldnähe. Es wurden mehrere, von der chemischen Industrie neu entwickelte Insektizide durch Laboratoriums- und Freilandversuche auf ihre Wirksamkeit gegen Rapsglanzkäfer geprüft. Unter den geprüften Mitteln sämtlicher Stäubemittel, über deren Zusammensetzung wir nichts erfahren (Kennziffern!), wird als einziger Mittelname „Gesarol" genannt.

Die Versuche wurden mit ½ bis 2 g je Quadratmeter, also 5 bis 20 kg/ha ausgeführt. Im Laboratorium wurden sowohl die reine Kontaktgiftwirkung als auch teilweise die Fraßgiftwirkung — bei der eine Nebenwirkung als Kontaktgift jedoch nicht ausgeschieden werden konnte — geprüft. Die Kontaktgiftwirkung war bei fast allen Mitteln die größere, soweit nicht in beiden Fällen (wie bei Gesarol) 100%ige Abtötung erzielt wurde. Restlose Abtötung mit 1 g/m² wurde im Laboratorium erzielt mit „S 610", „2055", „Gesarol", „P 2055", „K 1019" und „2454". Im Feld-

versuch mit gleicher Dosis erwiesen sich brauchbar: „S 610", „2055". „Gesarol" und „K 1019"; „2454" zeigte sich nicht ganz befriedigend und „P 2055" konnte nicht geprüft werden. Von den genannten Mitteln war bei Abschluß der Schrift nur Gesarol in den Handel gekommen, das auf Grund seiner guten Wirksamkeit im Jahre 1944 bereits als Vergleichsmittel diente. Von Interesse ist ferner das Ergebnis von Vergleichsversuchen mit 1 und 2 g/m², wobei die vier besten Mittel bereits mit 1 g eine so gute Wirkung zeigten, daß die Erhöhung der Dosis auf 2 g nur eine unbedeutende Besserwirkung ergab.

Ferner wurden drei Typen von Handstäubegeräten (Rückenschwefler, Stäubebeutel und ein „Blechbüchsengerät", System Schröter) in Flächenleistung, Wirksamkeit und Handlichkeit miteinander verglichen; es ergaben sich hinsichtlich der beiden ersteren Eigenschaften nur geringe Unterschiede, während dem Beutelverfahren eine größere Handlichkeit nachgerühmt wird.

Zur praktischen Anwendung werden Gesarol bzw. die gleichwertigen genannten Präparate in bloß 10 kg/ha empfohlen. Um wirtschaftlich ins Gewicht fallende Rapsglanzkäfer-Schäden überhaupt auszuschalten, hält Verfasser es für notwendig, eine erste Bestäubung schon zu Beginn der Schadperiode vorzunehmen. Auch in weniger gefährdeten Lagen dürften mindestens zwei Behandlungen nötig sein. O. Watzl.

Stahel (M.) und Holenstein (R.): **Der Buchenbock, ein Kirschbaumschädling.** Schweiz. Zeitschrift für Obst- und Weinbau, 1948, 413—416.

In der Schweiz wurde ein schädliches Auftreten des Buchenbockes an Kirschbäumen beobachtet. Die aus den vorwiegend an Stammwunden abgelegten Eiern schlüpfenden Larven fressen anfänglich zwischen Rinde und Holz. Später stellen sie im Holzkörper selbst unregelmäßige Gänge her, die sie mit Bohrmehl verstopfen, in einem hackenförmigen Gang erfolgt die Verpuppung. Die Entwicklungsdauer beträgt drei Jahre. Die Bekämpfung ist schwierig, da die Gänge unregelmäßig verlaufen und mit Bohrmehl ausgefüllt sind. Es wird empfohlen, einen mit Schwefelkohlenstoff getränkten Wattebausch in die Gänge einzuführen und sofortiges Verschließen der Löcher mit Baumwachs oder Kitt. Weiters sollen durch das Ausfüllen der Löcher mit Zement die Käfer wenigstens zum Teil am Schlüpfen und durch eine gründliche und sorgfältige Wundpflege die Weibchen an der Eiablage verhindert werden. Befallenes Holz ist noch vor dem Frühjahr zu verbrennen. H. Böhm.

Eigentümer u. Verleger: Österreichischer Agrarverlag. Wien I., Bankgasse 3. Herausgeber: Bundesanstalt für Pflanzenschutz, verantwortlicher Redakteur: Dr. Ferdinand Beran, beide Wien II., Trunnerstr. 1. Druck: Genossenschaftsdruckerei Raiffeisen m. b. H., Wien XVIII., Theresiengasse 58

Österreichs Fischerei

Fachzeitschrift für das gesamte Fischereiwesen — Erscheint monatlich.

Abonnements und Anzeigenbestellungen sind zu richten an den

Österreichischen Agrarverlag

Druck- und Verlags-Gesellschaft m. b. H., Wien I., Bankgasse 3, Tel. U 28-5-65

Die Fischereiwirtschaft in Österreich

Von Prof. Adolf Cerny, Vorstand des Institutes
für Hydrobiologie und Fischereiwirtschaft
an der Hochschule für Bodenkultur in Wien

44 Seiten, 8 Bildkarten auf Kunstdruckpapier,
mit 10 Abbildungen, geheftet 5 S zuzügl. Porto

Bestellungen an den

Österreichischen Agrarverlag

Druck- und Verlags-Gesellschaft m. b. H., Wien I., Bankgasse 3, Tel. U 28-5-65

Lieferstelle für

PFLANZENSCHUTZ- UND SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNGSMITTEL

AUSTROCHEM

Gesellschaft m. b. H. - Landwirtschaftliche Abteilung
Wien I., Biberstraße 15 - Telephon R 20-5-75

SÄMTLICHE

Drucksorten und Formulare

für Raiffeisenkassen, Landwirtschaftliche Genossenschaften (Lagerhäuser), Milchgenossenschaften, Molkereien, Viehzucht- und Weidegenossenschaften, Brennereien, Winzergenossenschaften und Elektrizitätsgenossenschaften sind jetzt ausschließlich

zu beziehen beim

Österreichischen Agrarverlag

Druck- und Verlagsgesellschaft m. b. H., Wien I., Bankgasse 3, Telephon U 28-5-65

Bücher für die Landwirte

Jeder, der sich für Landwirtschaft interessiert und jeder Bauer muß folgende Schriften kennen:

Das ländliche Siedlungsproblem
(Bodenreform) von Ing. Vinzenz Schumy, Umfang 80 Seiten S 5·—

Die landwirtschaftliche Sozialversicherung Österreichs
von Dr. Hans Gabler, 64 Seiten S 6·50

Die landwirtschaftlichen Genossenschaften
von Dr. Armin Schobel, 128 Seiten S 12·—

Wie stellen wir uns zu einem neuen österreichischen Höfegesetz?
von Dr. Bruno Webhofer, 80 Seiten S 6·—

Die Lage der Landwirtschaft im Bundesland Niederösterreich im Vergleichsjahr 1937
Mitteilungen der land- und forstwirtschaftlichen Landesbuchführungsges. Wien, 112 Seiten Großformat S 43·50

Oberösterreichs Landwirtschaft in Zahlen 1939-1945
von Doz. Dr. Ernst Lagler, 72 Seiten S 8·50

Oberösterreichs Landschaft, Landwirtschaft, Landbaukunst
von Arch. Rudolf Heckl, 88 Seiten S 8·50

Gemüsebau im Hausgarten
von Dr. Ing. L. M. Kopetz, 36 Seiten S 3·—

Gemüse-Fibel
von Dr. Ing. L. M. Kopetz, 120 Seiten S 6·70

Die Fischereiwirtschaft in Österreich
von Prof. Adolf Cerny, 44 Seiten S 5·—

Arbeitskalender für Kleintier- und Geflügelzüchter
von Ing. Rudolf Hartlieb, 52 Seiten S 3·—

Futterbau - Wiesenverbesserung
von Oberinspektor Josef Lang der Landwirtschaftskammer für Niederösterreich und Wien S 6·—

Kurze Rechtskunde für Land- und Forstwirtschaft
von Oberregierungsrat Dr. Wilhelm Mohr, 102 Seiten S 6·—

ZU BEZIEHEN IM

Österreichischen Agrarverlag

DRUCK- UND VERLAGS-GESELLSCHAFT M. B. H., WIEN I., BANKGASSE 3

Eigentümer und Verleger: Österreichischer Agrarverlag, Wien I., Bankgasse 3. Herausgeber: Bundesanstalt für Pflanzenschutz, verantwortlicher Redakteur: Dr. Ferdinand Beran, beide Wien II., Trunnerstraße 1
Druck: Genossenschaftsdruckerei Raiffeisen m. b. H., Wien XVIII., Theresiengasse 58